

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

JEAN-MARIE FARTHOuat

1^{re} THÈSE. — CÉTO-ACIDES ET ACIDES ALCOOLS MÉSODIHYDROANTHRA-
CÉNIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 4 juin 1954 devant la Commission d'Examen :

MM. AMIEL,	} <i>Président.</i>	
WILLEMART,		} <i>Examineurs.</i>
NORMANT.		

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND
9, RUE FULBERT, 9

—
1955

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Nom du Candidat : **FARTHOuat**

Prénom : **JEAN-MARIE**

Date de la soutenance : **4 JUIN 1954**

Numéro d'ordre : **N° 447**

1

FARTHOuat (Jean-Marie). — Céto-acides et acides-alcools méso-dihydroanthracéniques. — *Chartres*, Impr. Durand, 1954, In-4°, 28 p., 3 fig.

Th. Ing.-Doc., Paris, 1954, N° 447.

2

FARTHOuat (Jean-Marie). — Céto-acides et acides-alcools méso-dihydroanthracéniques. — *Chartres*, Impr. Durand, 1954, In-4° 28 p., 3 fig.

Th. Ing.-Doc., 1954, Paris, N° 447.

3

FARTHOuat (Jean-Marie). — Céto-acides et acides-alcools méso-dihydroanthracéniques. — *Chartres*, Impr. Durand, 1954, In-4°, 28 p., 3 fig.

Th. Ing.-Doc. 1954, Paris, N° 447.

4

FARTHOuat (Jean-Marie). — Céto-acides et acides-alcools méso-dihydroanthracéniques. — *Chartres*, Impr. Durand, 1954, in-4°, 28 p., 3 fig.

Th. Ing.-Doc., 1954, Paris, N° 447.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

JEAN-MARIE FARTHOuat

1^{re} THÈSE. — CÉTO-ACIDES ET ACIDES ALCOOLS MÉSODIHYDROANTHRA-
CÉNIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 4 juin 1954 devant la Commission d'Examen :

MM. AMIEL,	} <i>Président.</i>	
WILLEMART,		} <i>Examineurs.</i>
NORMANT.		

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND
9, RUE FULBERT, 9

—
1955

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. J. PERÈS.

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	LUCAS	T	Physique.
A. DENJOY	T	Théorie des Fonctions.	A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.
L. LUTAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	ARNULF	T	Optique appliquée.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.	MAX MORAND		Physique.
Robert LÉVY	T	Physiologie comparée.	SOLEILLET	T	Physique.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale.	DANJON	T	Astronomie.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	FROMAGEOT	T	Chimie Biologique.
JOB	T	Chimie générale.	LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	JANET	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	PETIT	T	Biologie maritime.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	QUENEY	T	Météorologie et dynamique et atmosphérique.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	GALLIEN	T	Biologie animale (P.C.B.).
M. CURIE	T	Physique (P. C. B.).	EICHORN	T	Biologie végétale (P.C.B.).
G. RIBAUD	T	Hautes températures.	DE CUGNAC	T	Biologie végétale (P.C.B.).
CROZE	T	Physique théorique et physique céleste.	M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie-Physique.
DUPONT	T	Théories chimiques.	THELLIER	T	Physique du Globe.
VALIRON	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	AUDUBERT	T	Electrochimie.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	L'HÉRITIER	T	Génétique.
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	GRIVET	T	Radio Électricité.
Jacques BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	PONCIN	T	Mécanique des fluides.
AUBEL	T	Chimie biologique.	THIRY	T	Mécanique appliquée.
M ^{me} JOLIO-CURIE	T	Physique générale et Radioactivité.	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
PLANTÉFOL	T	Botanique.	QUELET	T	Chimie (P.C.B.).
CABANNES	T	Recherches physiques.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	CHAMPETIER	T	Chimie Macromoléculaire.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	JUNG	T	Pétrographie.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	TRILLAT	T	Chimie Physique.
WYART	T	Minéralogie.	WIEMANN	T	Chimie (P.C.B.).
TEISSIER	T	Zoologie.	JACQUINOT	T	Physique (P.C.B.).
MANGENOT	T	Biologie végétale.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.	DESTOUCHES		Théories physiques
MONNIER		Physiologie générale.	M. PRUVOST	T	Géologie.
PIVETEAU	T	Géologie.	AMIEL	T	Chimie (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique.	HOCART	T	Minéralogie.
H. CARTAN	T	Mathématiques (E. N. Supérieure).	J.-P. MATHIEU	T	Physique (P.C.B.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.	COUTEAUX		Biologie animale (P.C.B.).
FAVARD	T	Mécanique générale	MAY		Biologie animale (P.C.B.).
COULOMB	T	Physique du Globe	CHOQUET	T	Calcul différentiel
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (P.C.B.).	FELDMANN		Biologie (P.C.B.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	GUIMER	T	Physique (P.B.C.).
P. DRACH	T	Zoologie.	JOST	T	Biologie (P.C.B.).
KASTLER	T	Physique.	FORTET	T	Calcul des probabilités.
EPHRUSSI	T	Génétique.	SCHWARTZ	T	Méthode mathématique de la Physique.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
BAUER	T	Chimie-Physique.	MALAVARD	T	Aviation
RIVIERE		Géologie (P.C.B.).	BRELOT	T	Calcul différentiel.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).	NORMANT	T	Chimie (P.C.B.).
			BÉNARD		Chimie (P.C.B.).
			BUVAT		Botanique (E.N.S.).
			DUGUÉ		Statistique Mathématique.
			GELLOS		Chimie (P.C.B.).
			SOULAIRAC		Psychophysiologie.
			ULRICH		Physiologie végétale.
			MARÉCHAL		Optique théorique et appliquée.

Secrétaire..... CH. MONIER.



A MON MAÎTRE,

Monsieur le Professeur CHARLES DUFRAISSE,
MEMBRE DE L'INSTITUT.

En témoignage de ma profonde reconnaissance.

A MA MÈRE

A MON FRÈRE

A MA FEMME

Témoignage de ma très vive affection.

INTRODUCTION

L'anhydride interne des acides mésodihydroanthracènedicarboxyliques constitue une matière première de choix pour l'obtention de divers mésodérivés du dihydroanthracène, symétriques ou dissymétriques. Tous ces dérivés ont évidemment, de par leur mode de formation, une configuration *cis*.

Utilisant cet anhydride comme matière de départ, J. RIGAUDY avait préparé un certain nombre de céto-acides et de dicétones mésodihydroanthracéniques *cis*. Ces dérivés cétoniques étaient susceptibles de s'isomériser sous l'influence des alcalis et l'hypothèse d'une isomérisation *cis* → *trans* avait été suggérée. Nous nous sommes proposés de vérifier l'exactitude de cette hypothèse. Pour cela, nous avons préparé deux dicétones de structures *cis* et *trans* connues sans ambiguïté, par double condensation de l'anisole sur les dichlorures *cis* et *trans* des acides mésodihydroanthracènedicarboxyliques. L'action des alcalis sur chacune de ces dicétones aboutit à un mélange des deux dans lequel domine l'isomère *trans*. La même isomérisation constatée chez les céto-acides nous a permis de préparer les céto-acides *trans*, premiers dérivés dissymétriques, de structure *trans* certaine, du dihydroanthracène.

Au cours de ce travail et en vue d'améliorer la préparation des céto-acides *cis*, nous avons été amenés à étudier l'action des organomagnésiens sur l'anhydride interne. Nous avons constaté que, suivant les conditions, on pouvait ainsi obtenir les céto-acides avec d'excellents rendements ou de nouveaux dérivés mixtes : les acides alcools.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la déshydratation des acides alcools qui pouvait intervenir de deux manières, aboutissant soit à des lactones transannulaires, soit à des acides mésoéthyléniques. Nous avons effectivement constaté que les lactones étaient obtenues par pyrolyse des acides alcools, tandis que l'acide sulfurique en solution acétique conduisait aux acides éthyléniques. Le passage des lactones aux acides éthyléniques peut être réalisé par l'action des acides plus ou moins dilués. Mais lorsqu'on cherche à passer des acides éthyléniques aux lactones par les acides concentrés, on s'aperçoit que ce retour se trouve limité par une isomérisation en acides

anthracéniques. Cette isomérisation est intégrale par l'acide bromhydrique en solution acétique, et s'accompagne alors d'une décarboxylation : on retrouve des hydrocarbures anthracéniques déjà connus.

Ce travail est présenté en quatre chapitres :

CHAPITRE PREMIER. — *Isomérisation des céto-acides et dicétones mésodihydroanthracéniques.*

CHAPITRE II. — *Synthèse des céto-acides et acides alcools mésodihydro-anthracéniques.*

CHAPITRE III. — *Déshydratation des acides alcools mésodihydroanthracéniques.*

CHAPITRE IV. — *Isomérisation des acides éthyléniques mésodihydroanthracéniques en dérivés anthracéniques.*

Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire de Chimie Organique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie, sous la haute direction de M. le Professeur Charles DUFRAISSE, Membre de l'Institut. J'ai ainsi bénéficié, après tant d'autres, des précieux conseils et du remarquable enseignement de ce Maître bienveillant. C'est grâce à sa grande expérience, à ses constants encouragements, à la sollicitude qu'il m'a toujours témoignée, que j'ai pu mener à bien ce travail. Qu'il me permette de lui exprimer ici mon affection respectueuse et ma profonde reconnaissance.

M. J. RIGAUDY a particulièrement dirigé mes travaux. Il m'a sans cesse apporté le réconfort de son amitié, et j'ai profité dans de nombreuses circonstances de ses connaissances étendues dans le domaine expérimental, comme dans le domaine théorique. Je tiens à l'en remercier tout spécialement.

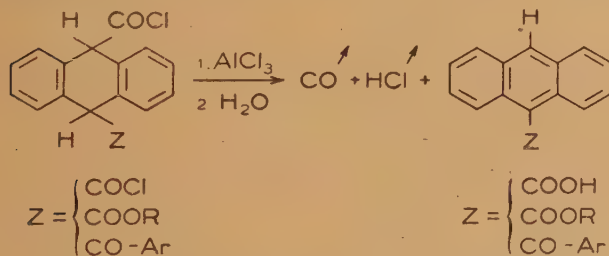
Ma gratitude va également, à M. A. ETIENNE, Sous-Directeur du Laboratoire de Chimie Organique du Collège de France, pour l'intérêt qu'il m'a toujours témoigné.

Enfin, j'ai constamment trouvé de mes camarades de laboratoire, une atmosphère de sympathie et de bonne entente. Je remercie tous ceux d'entre eux qui m'ont aidé au cours de ce travail.

CHAPITRE PREMIER

ISOMÉRISATION DES CÉTO-ACIDES ET DICÉTONES MÉSODIHYDROANTHRACÉNIQUES

Les fonctions chlorures d'acides en méso du dihydroanthracène sont très sensibles à l'action dislocante du chlorure d'aluminium. Dans les milieux non susceptibles d'engendrer des produits de condensation, le CS_2 par exemple, cette action dislocante se traduit par un vif dégagement d'oxyde de carbone qui s'accompagne, en outre, d'un départ d'acide chlorhydrique. La structure anthracénique se trouve par suite rétablie et, suivant la nature des produits de départ, on recueille après hydrolyse: l'acide anthracénecarboxylique-9, ses esters ou les aroyl-9 anthracènes (1, 2).



La même fragilité se retrouve pour l'anhydride transannulaire (I), qui se décompose principalement en acide anthracénecarboxylique-9.

L'un de nous a précédemment montré (2) qu'en dépit de cette facile décomposition, les chlorures esters et cétochlorures mésodihydroanthracéniques étaient susceptibles de donner des condensations de FRIEDEL et CRAFTS normales à la condition d'employer des dérivés aromatiques suffisamment réactifs. Parmi ces derniers, les dérivés méthoxylés du benzène et en premier lieu l'anisole se révélaient les plus aptes à subir la condensation et cette aptitude semblait résulter, non pas d'une rapidité spéciale de la réaction, mais de la propriété particulière à ces composés de paralyser l'action destructrice du chlorure d'aluminium. Un certain nombre de céto-esters et de dicétones mésodihydroanthracéniques pouvaient ainsi être préparés; on obtenait les autres par condensation des chlorures sur les organozinciques selon BLAISE. De plus, la réaction de BLAISE était applicable à l'anhydride ce qui fournissait un moyen de passage direct aux céto-acides

mésodihydroanthracéniques. Tous les corps atteints par ces méthodes appartenaient à la série *cis*.

Au cours de cette étude, une isomérisation quasi totale sous l'influence des alcalis avait été constatée pour l'un des céto-acides, l'acide *p*-toluoyl-9 dihydro-9,10 anthracène-carboxylique-10 *cis* (VIII) et pour l'une des dicétones, le *p*-toluoyl-9 *p*-anisoyl-10 dihydro-9,10 anthracène *cis* (XIV). Nous nous sommes proposés dans le présent travail de démontrer qu'il s'agissait d'une isomérisation *cis* $\rightarrow$ *trans*, résultant de l'action émolisante des alcalis (*).

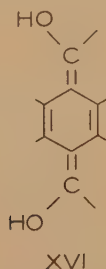
Pour cela, il fallait disposer des deux isomères *cis* et *trans* d'une même dicétone et le moyen le plus simple d'y parvenir était évidemment la double condensation selon FRIEDEL et CRAFTS d'un dérivé aromatique sur les dichlorures *cis* (II) et *trans* (III) décrits par J. MATHIEU (3) et dont les structures stéréochimiques sont définies sans ambiguïté. D'après les observations faites à propos des monocondensations, le choix de l'anisole comme dérivé aromatique paraissait tout indiqué.

Nous avons effectivement constaté que les dichlorures se condensent régulièrement sur l'anisole en présence de chlorure d'aluminium pour donner les deux dicétones *cis* (IV) et *trans* (V) avec des rendements élevés. En outre, l'étude de ces condensations nous a fourni une nouvelle démonstration de l'action inhibitrice de l'anisole sur la décomposition des chlorures d'acides mésodihydroanthracéniques par le chlorure d'aluminium. En effet, alors que le dichlorure *cis* se condense rapidement à froid, il est nécessaire dans le cas de l'isomère *trans* de chauffer au moins 15 mn à 80°, sinon on recueille par hydrolyse ultérieure le diacide dont dérive ce chlorure, preuve qu'il ne s'est produit ni condensation, ni destruction; la précipitation d'un complexe aluminique jaune orangé permet d'ailleurs de suivre la progression de la réaction.

Les dicétones (IV) et (V) sont insolubles à froid dans la potasse méthylique et ne donnent, par suite, aucune coloration. [Une même absence de coloration dans le cas de la dicétone non symétrique (XIV) est l'une des raisons qui avaient fait douter de la nature *cis-trans* de l'isomérisation (2, p. 425).] Toutefois, si l'on ajoute de la potasse méthy-

(*) L'essentiel des résultats a déjà été publié dans deux notes aux comptes rendus de l'Académie des Sciences, 1952, 234, 1064 et 1953, 236, 1173.

lique à une solution de la dicétone *cis* (IV) dans un solvant, benzène ou chloroforme, toujours à froid, on voit bientôt apparaître la coloration rouge-orangée caractéristique de la forme énolique (XVI). L'acidification ulté-



rieure de la solution conduit à un mélange des deux dicétones qu'il est nécessaire de résoudre par cristallisations fractionnées et dans lequel domine la dicétone *trans* (V) (on isole à l'état de pureté l'isomère *trans* avec un rendement de 50 % et l'isomère *cis* avec un rendement de 6 %). On obtient un mélange analogue lorsqu'on traite la dicétone *trans* (V) pure dans les mêmes conditions.

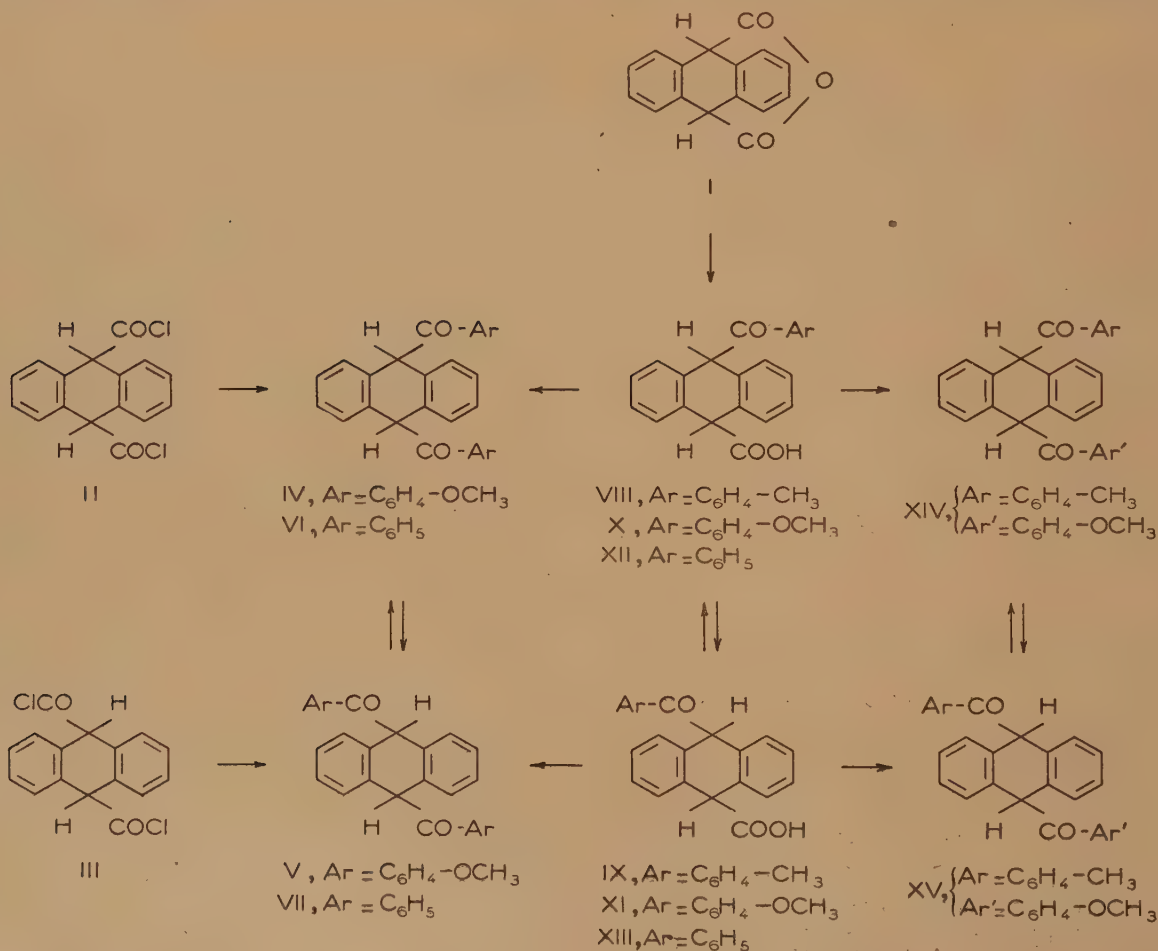
Ceci établit la nature *cis-trans* de l'isomérisation des dicétones. Le passage d'une forme à l'autre se fait, sans aucun doute, par l'intermédiaire de la forme énolique (XVI).

sur l'anhydride mésodihydroanthracènedicarboxylique (I). On obtient le céto-acide avec un bon rendement, mais, comme pour le dichlorure *trans*, il est nécessaire de chauffer et la réaction demande un certain temps. Toute décomposition instantanée par le chlorure d'aluminium se trouve donc, là encore, stoppée en présence d'anisole.

La dissolution dans la soude du céto-acide (X), suivie de l'acidification, conduit à un mélange. La séparation est ici simplifiée du fait de la différence des acidités des formes *cis* et *trans*. L'acide *cis* (X) de départ est difficilement extractible au CO_3NaH , tandis que l'acide *trans* (XI) se sépare à peu près totalement en une seule extraction. L'acide *trans* (XI) se forme en proportion voisine de 50 % et la répétition de l'opération sur la fraction non isomérisée, après séparation, donne une nouvelle portion d'acide *trans*. Le rendement global en acide *trans* est ainsi de 70 %.

La confirmation des structures *cis* et *trans* des deux céto-acides a été obtenue en passant aux dicétones correspondantes (IV) et (V), par condensation des céto-chlorures d'acides sur l'anisole en présence d' AlCl_3 .

De plus, à partir du céto-acide *trans* (XI) nous avons pu vérifier que l'isomérisation observée précédemment sur la dicétone non symétrique (XIV) (2, p. 428) était bien également de nature *cis-trans*. En effet, par condensation du chlorure de *p*-tolylzinc sur le chlorure de ce céto-acide *trans* (XI) on obtient une dicétone dissymétrique *trans* (XV) qui s'est révélée identique au produit d'isomérisation de

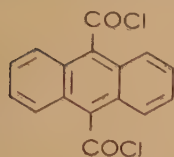


L'isomérisation *cis-trans* se produit d'une manière similaire avec les céto-acides. Nous l'avons étudiée tout d'abord sur l'acide *p*-anisoyl-9 dihydro-9,10 anthracènedicarboxylique-10 *cis* (X), qui s'est révélé très facile à préparer par condensation directe selon FRIEDEL et CRAFTS de l'anisole

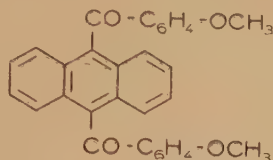
(XIV). La structure *trans* (IX) du céto-acide précédemment obtenu par isomérisation alcaline de l'acide *p*-toluoyl-9 dihydro-9,10 anthracènedicarboxylique-10 *cis* (VIII) se trouve également démontrée par ce résultat (voir 2, p. 427).

Toutes ces isomérisations étaient effectuées en atmo-

sphère d'azote. Les dérivés cétoniques en méso du dihydroanthracène sont, en effet, susceptibles de s'autoxyder en solution alcaline. Le céto-acide (X) donne par autoxydation un mélange d'acide anisique et d'antraquinone (voir 2, p. 451). Nous avons constaté que les dicétones (IV) et (V) s'autoxydent simultanément de deux manières différentes, d'une part en acide anisique et antraquinone, d'autre part en di(*p*-anisoyl)-9,10 anthracène (XVIII). Le dianisoyl-9,10 anthracène (XVIII) n'était pas décrit. Il a été préparé, aux fins d'identification, par condensation selon FRIEDEL et CRAFTS de l'anisole sur le dichlorure de l'acide anthracènedicarboxylique-9,10 (XVII).



XVII



XVIII

Nous avons étudié également l'isomérisation des céto-acides en série benzoylée. Parallèlement à ce qui se passe en série *p*-méthoxylée, le céto-acide *cis* (XII), décrit par RIGAUDY (2, p. 419), donne par les alcalis un mélange des deux formes *cis* et *trans*. L'isomérisation est plus délicate à effectuer que dans les cas envisagés précédemment. En effet, le céto-acide (XII) se signale par une fragilité toute spéciale et une grande tendance à l'autoxydation en milieu alcalin. Malgré les précautions prises au cours du traitement par la soude: opération menée aussi vivement que possible, emploi d'une soude privée d'oxygène par ébullition extemporanée, atmosphère d'azote, on ne peut éviter une certaine altération et l'acidification de la solution fournit un mélange assez souillé de produits résineux. La méthode de séparation au CO_2NaH utilisée pour les *p*-anisylcéto-acides s'avère ici impraticable et l'on doit avoir recours à la cristallisation fractionnée pour isoler les composés purs. Il résulte de tout ceci que les rendements demeurent faibles. On sépare du mélange environ 20 à 25 % de céto-acide *cis* (XII) de départ et 30 à 35 % de céto-acide *trans* (XIII).

La structure *trans* attribuée par RIGAUDY au dibenzoyl-9,10 dihydro-9,10 anthracène (VII), décrit par COOK (4), a été confirmée en préparant cette dicétone par condensation du chlorure de phénylzinc sur le chlorure du phényl-céto-acide *trans* (XIII).

Il ressort de l'étude de ces isomérisations que les formes *cis* et *trans* des céto-acides et dicétones sont vraisemblablement de stabilités très voisines, les formes *trans* étant légèrement favorisées à l'équilibre. L'isomérisation quasi totale dans les deux cas précédemment décrits par RIGAUDY nous paraît résulter d'une insolubilité particulière des dérivés *trans* formés qui déplace l'équilibre en leur faveur. D'une manière générale, on peut s'attendre à des séparations assez laborieuses dans l'isomérisation des dérivés *cis* et *trans*. Cette transformation constitue toutefois, actuellement, la seule voie d'accès aux dérivés dissymétriques de la série *trans*.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Cette partie est divisée en trois paragraphes :

- 1) Nouvelles synthèses de céto-acides et dicétones mésodihydroanthracéniques par réaction de Friedel et Crafts.
- 2) Isomérisation des céto-acides et dicétones.
- 3) Autoxydation des di(*p*-anisoyl)-9,10 dihydro-9,10 anthracènes.

I. — Nouvelles synthèses de céto-acides et dicétones mésodihydroanthracéniques par réaction de Friedel et Crafts.

L'anhydride (I) et les dichlorures (II) et (III) ont été préparés selon la technique décrite par J. MATHIEU (3).

L'anisole était purifié par plusieurs lavages à la soude 5 N puis à l'acide chlorhydrique dilué et enfin à l'eau. Il était ensuite séché, redistillé sur sodium et conservé sur sodium en fils.

Le chlorure d'aluminium anhydre était dans tous les cas fraîchement sublimé.

Di (*p*-anisoyl)-9,10 dihydro-9,10 anthracène *cis* :



A une solution de 0,7 g (3 mol) d' AlCl_3 dans 5 cm^3 d'anisole, on ajoute goutte à goutte, en agitant mécaniquement, une solution de 0,5 g (1 mol) de dichlorure *cis* (II) dans 15 cm^3 d'anisole. Le milieu réactionnel prend une teinte rouge foncé. L'addition demande 20 mn environ; on laisse ensuite 1 h à température ordinaire puis hydrolyse sur glace pilée acidifiée par HCl. On rassemble dans le CHCl_3 , concentre, entraîne l'anisole à la vapeur. Le résidu est repris au CHCl_3 ; la solution, après lavage au CO_2NaH , est concentrée. On amorce la cristallisation en présence de quelques gouttes d'éther, lave les cristaux bruts à l'éther (Rdt = 65 %). Après recristallisation dans le benzène, on obtient des cristaux incolores, $F_{\text{inst}} = 230^\circ$, très peu solubles dans le méthanol et l'éthanol, peu solubles dans l'éther et le benzène, solubles dans le chloroforme.

Analyse :

Calculé :	C % 80,34	H % 5,39
Trouvé :	80,3	5,3

Di (*p*-anisoyl)-9,10 dihydro-9,10 anthracène *trans* :



On utilise un mode opératoire identique à celui décrit pour le dichlorure *cis*, toutefois dans ce cas, il est nécessaire de chauffer le mélange réactionnel à 80° , car le dichlorure *trans* est moins réactif que le *cis*. De plus, 5 à 10 mn après le début de la réaction, il apparaît un complexe aluminique jaune dont la précipitation permet de suivre le progrès de la réaction. Si l'on ne chauffe pas, le rendement baisse en dessous de 30 %, même après 12 h de contact, et l'on retrouve, après hydrolyse, par extraction au CO_2NaH , de l'acide dihydro-9,10 anthracènedicarboxylique-9,10 *trans* provenant de l'hydrolyse du dichlorure (III) qui n'a pas réagi. Ceci démontre l'influence inhibitrice exercée par l'anisole sur la décomposition du dichlorure (III) par AlCl_3 .

La dicétone *trans* (V), après cristallisation dans le benzène se présente en cristaux incolores, $F_{\text{inst}} = 246^\circ$.

En mélange avec la dicétone *cis* (IV), $F_{\text{inst}} = 206-208^\circ$.

Analyse :

Calculé :	C % 80,34	H % 5,39
Trouvé :	80,3	5,4

Acide *p*-anisoyl-9 dihydro-9,10 anthracènedicarboxylique-10 *cis* : $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (X).

A une solution de 5 g (4 mol) d' AlCl_3 dans 10 cm^3 d'anisole, maintenue à 125° , on ajoute, en agitant mécaniquement, une solution de 2,5 g (1 mol) d'anhydride (I) dans 140 cm^3 d'anisole; le milieu réactionnel prend une teinte rouge violacé. Après 1 h de réaction, on laisse refroidir, hydrolyse, rassemble la phase organique dans CHCl_3 , concentre, puis chasse l'anisole par entraînement à la vapeur. Le résidu, qui adhère aux parois du ballon, ou se rassemble en granules, est séché et cristallisé en présence de quelques centimètres cubes d'éther. (Rdt = 80 à 85 %). Après recristallisation dans le benzène, on obtient des

cristaux incolores: $F_{\text{inst}} = 236^\circ$. Ce produit est identique à celui obtenu par RIGAUDY (2, p. 420) dans l'hydrolyse du céto-ester méthylique correspondant.

La solution mère benzénique contient une petite quantité de dicétone *cis* (IV), qui peut venir souiller le 2^e jet du céto-acide.

Chlorure d'acide: $C_{23}H_{17}O_3Cl$.

0,1 g de céto-acide (X) sont largement imprégnés de $SOCl_2$ pur. On porte à 60° ; en 3 mn, la dissolution est totale. On chasse aussitôt $SOCl_2$ sous vide [ne pas prolonger le chauffage pour éviter la déshydrogénation (voir 2, p. 445)]. On amorce la cristallisation en présence d'éther anhydre, lave rapidement les cristaux à l'éther. (Rdt = 85 %). Après cristallisation dans le benzène, cristaux incolores: $F_{\text{inst}} = 166^\circ$ (décomp.).

Analyse:

Calculé: Cl % 9,41
Trouvé: 9,3

Passage au di(p-anisoyl)-9,10 dihydro-9,10 anthracène cis (IV).

Par condensation du chlorure du céto-acide (X) sur l'anisole en présence d' $AlCl_3$, selon une technique analogue à celle utilisée pour préparer la dicétone (IV) à partir du dichlorure (II), on obtient la dicétone (IV) qui est identifiée par l'épreuve du mélange.

II. — Isomérisation des céto-acides et des dicétones.

Les deux dicétones (IV) et (V) se préparant avec de bons rendements à partir des dichlorures (II) et (III), on s'est borné, dans l'étude de l'isomérisation, à les mettre nettement en évidence dans le mélange, sans chercher à les isoler quantitativement. Au contraire, dans le cas des céto-acides, l'isomérisation étant la seule méthode de préparation des dérivés *trans*, il s'imposait de trouver une technique de séparation aussi complète que possible des deux formes *cis* et *trans*.

Isomérisation des dicétones.

On dissout 0,5 g de dicétone *cis* (IV) dans 25 cm³ de $CHCl_3$, puis ajoute, en maintenant dans la solution un barbotage d'azote, 5 cm³ de potasse méthylique moléculaire; il apparaît une coloration orangée. Après 15 mn, on agite la solution avec 20 cm³ d' HCl 2 N; elle se décolore. On chasse le $CHCl_3$ et lave le résidu sec à l'éther. On obtient ainsi 0,45 g de cristaux fondant vers 208° : C'est le mélange des dicétones *cis* et *trans*.

Mise en évidence de la dicétone trans (V).

La mise en évidence de la dicétone *trans* est aisée; elle se trouve, en effet, en proportion dominante dans le mélange et la simple cristallisation de celui-ci dans 14 cm³ de benzène, suivie d'un lavage à l'éther, donne 0,22 g (environ 45 %) de dicétone *trans* (V) $F_{\text{inst}} = 245^\circ$, identifiée par l'épreuve du point de fusion en mélange.

La solution mère et l'éther de lavage réunis sont concentrés de manière à obtenir un 2^e jet de cristaux qu'on lave à l'éther; la solution résiduelle est rejetée car elle contient surtout des résines. Ce 2^e jet contient encore une forte proportion de forme *trans*; par recristallisation dans le benzène, il donne un mélange de cristaux encore riche en forme *trans*, que l'on rejette, et une solution-mère dans laquelle on mettra en évidence la forme *cis*.

Mise en évidence de la dicétone cis (IV).

La dicétone *cis* semble un peu moins soluble dans le benzène que la dicétone *trans*, et, par suite, on l'isole par une série de cristallisations dans ce solvant.

La solution-mère précédente fournit par concentration une portion de 0,05 à 0,07 g $F_{\text{inst}} = 208^\circ$ contenant suffisamment de forme *cis*, pour que celle-ci puisse être obtenue pure après deux cristallisations dans le benzène.

Isomérisation des céto-acides.

Acide p-anisoyl-9 dihydro-9,10 anthracénecarboxylique-10 trans: $C_{23}H_{18}O_4$ (XI).

On dissout à froid 1 g de céto-acide *cis* (X) dans 4 cm³ de NaOH N sous atmosphère d'azote; la solution se colore en jaune. Après 15 mn de contact, on acidifie: le mélange des deux acides précipite, il est repris au chloroforme. La séparation utilise la différence d'acidités des deux isomères. On extrait une fois par un volume égal de solution saturée de CO_2NaH : l'isomère *trans* passe dans la solution alcaline, la majeure partie du *cis* reste en solution chloroformique.

Séparation de l'isomère trans.

La solution bicarbonatée est acidifiée, et l'on reprend le précipité au $CHCl_3$. Par concentration, l'acide *trans* cristallise, on le lave à l'éther (Rdt = 0,4 g soit 40 %).

Séparation de l'isomère cis.

La solution chloroformique contenant l'isomère *cis* est amenée à sec. Le résidu est recristallisé dans le benzène (Rdt = 40 % env.).

La purification de l'isomère *cis* n'est pas nécessaire si l'on se propose de préparer le céto-acide *trans* (XI). Il suffit dans ce cas de renouveler l'isomérisation sur le résidu brut précédent. On obtient alors une nouvelle fraction d'acide *trans* de 0,3 g environ. Le rendement global en acide *trans* atteint ainsi 70 %.

Le céto-acide *trans* (XI) se présente, après cristallisation dans le toluène, en cristaux incolores, peu solubles dans l'éther et le benzène: $F_{\text{inst}} = 222^\circ$.

Analyse:

Calculé: C % 77,08 H % 5,06
Trouvé: 77,1 5,0

Chlorure d'acide: $C_{23}H_{17}O_3Cl$.

On opère comme pour le chlorure du céto-acide *cis* (X) mais il faut chauffer 15 à 20 mn au reflux du $SOCl_2$.

Le produit obtenu est souvent résineux. Il est nécessaire pour le cristalliser, de chasser très complètement les dernières traces de $SOCl_2$. Pour cela, on le dissout dans l'éther de pétrole (Eb = $30-60^\circ$) et l'on chasse ce solvant complètement sous vide. Il faut parfois répéter deux ou trois fois cette opération (Rdt = 85 %). Cristallisation dans le cyclohexane; cristaux incolores: $F_{\text{inst}} = 140^\circ$ (décomp.).

Analyse:

Calculé: Cl % 9,41
Trouvé: 9,4

Passage au di(p-anisoyl)-9,10 dihydro-9,10 anthracène trans: $C_{30}H_{24}O_4$ (V).

Le chlorure du céto-acide *trans* (XI) est condensé sur l'anisole en présence d' $AlCl_3$, selon une technique analogue à celle utilisée pour préparer la dicétone *trans* (V) à partir du dichlorure (III). On obtient la dicétone (V) que l'on identifie par l'épreuve du mélange.

Passage au p-toluoyl-9 p-anisoyl-10 dihydro-9,10 anthracène trans: $C_{30}H_{24}O_3$ (XV).

On condense le chlorure de p-tolylzinc sur le chlorure du céto-acide *trans* (XI) selon la technique décrite par RIGAUDY (2, p. 413). Le produit formé ($F_{\text{inst}} = 260-261^\circ$) a été identifié par l'épreuve du mélange au produit de l'isomérisation alcaline de (XIV) décrit par RIGAUDY (2, p. 428).

Acide benzoyl-9 dihydro-9,10 anthracèncarboxylique-10 trans: $C_{22}H_{16}O_3$ (XIII).

Isomérisation.

On dissout, sous atmosphère d'azote, 3 g de phénylcéto-acide *cis* (XII) dans 75 cm³ de soude normale, pure, tiède, exempte d'oxygène dissous; la dissolution est totale en 2 à 3 mn. (Solution jaune). On acidifie aussitôt par HCl 2N, filtre puis sèche le précipité amorphe. Les solubilités des deux formes sont les suivantes:

Solubilités à 20°, en grammes par litre de solvant		
	Céto-acide <i>cis</i> (XII)	Céto-acide <i>trans</i> (XIII)
Éther	4,8	44,5
Benzène	2,6	7,5
Méthanol	17,2	52,0

Le principe de la séparation est simple: le mélange est lavé à l'éther qui dissout principalement la forme *trans* et laisse insoluble la forme *cis*. Les deux portions ainsi obtenues sont alors purifiées par cristallisation dans le benzène

1° Séparation du céto-acide *cis*.

L'addition de 30 cm³ d'éther au précipité amorphe venant de l'isomérisation provoque la formation de cristaux que l'on essore et lave avec 10 cm³ d'éther: on obtient ainsi 0,5 g (16 %) d'acide *cis* légèrement impur ($F_{\text{inst}} = 195^\circ$). La solution étherée mère est amenée à sec et les cristaux formés sont lavés cinq fois avec 10 cm³ d'éther chaque fois. On recueille sur le filtre une nouvelle portion, 0,25 g (8 %) d'acide *cis* impur. Le filtrat étheré contient l'acide *trans*.

2° Séparation du céto-acide *trans*.

Le filtrat étheré est amené à sec. Le résidu est cristallisé deux fois dans le benzène. On obtient 0,9 à 1,2 g (30 à 35 %) d'acide *trans* pur, sous forme de cristaux incolores: $F_{\text{inst}} = 186^\circ$.

Analyse:

Calculé: C % 80,47 H % 4,91
Trouvé: 80,3 4,8

Chlorure d'acide: $C_{22}H_{15}O_2Cl$.

Le mode opératoire est identique à celui utilisé pour le chlorure du *p*-anisylcéto-acide *trans* (XI). Cristallisation dans le cyclohexane. Cristaux incolores: $F_{\text{inst}} = 116-117^\circ$.

Passage au dibenzoyl-9,10 dihydro-9,10 anthracène trans: $C_{28}H_{20}O_2$ (VII).

On condense le chlorure de phénylzinc sur le chlorure

du phényl-céto-acide *trans* (XIII) selon la technique décrite par RIGAUDY (2, p. 413). Les cristaux obtenus ($F_{\text{inst}} = 190-191^\circ$) ont été identifiés par l'épreuve du mélange au dibenzoyl-9,10 dihydro-9,10 anthracène préparé selon Cook (4), par réduction du dibenzoylanthracène.

III. — Autoxydation

des di (*p*-anisoyl)-9,10 dihydro-9,10 anthracènes.

Cette autoxydation a lieu en milieu alcalin; et nous avons vu que dans ces conditions, chacune des deux dicétones (IV) et (V) s'isomérise pour donner le mélange des deux. Il est donc indifférent d'étudier le phénomène sur l'une ou sur l'autre des deux formes *cis* ou *trans*.

Autoxydation du di *p*-anisoyl-9,10 dihydro-9,10 anthracène *cis*. (IV).

En raison de l'insolubilité du produit dans le méthanol, il est avantageux d'utiliser une agitation en présence de billes, qui facilite la réaction.

Dans un flacon de 100 cm³ rempli au 1/4 de billes de verre, on introduit 0,5 g de dicétone (IV) et 10 cm³ de potasse méthylique moléculaire et agite à la secoueuse; le flacon est ouvert de temps à autre pour renouveler l'air. Le milieu se colore rapidement en rouge. Au bout de 24 à 72 h, cette coloration a disparu; on acidifie alors par HCl et reprend au benzène.

Par extraction au CO_2Na_2 on retire l'acide anisique. $F_{\text{inst}} = 180^\circ$. La solution benzénique amenée à sec, fournit un résidu qui est chauffé sous vide à 200-210°. L'antraquinone sublime; il reste au fond du récipient le dianisoyl-9,10 anthracène. Chacun de ces produits a été identifié par l'épreuve du mélange. On obtient en général de 40 à 50 % de dianisoyl-9,10 anthracène et 50 à 60 % d'antraquinone et d'acide anisique.

Le dianisoyl-9,10 anthracène a été préparé aux fins d'identification de la manière suivante:

Di *p*-anisoyl-9,10 anthracène: $C_{30}H_{22}O_4$ (XVIII).

A une suspension dans 25 cm³ d'anisole de 1 g de dichlorure d'acide anthracènedicarboxylique-9,10 (XVII), préparé selon la méthode de RIGAUDY (2, p. 445), on ajoute en agitant mécaniquement, une solution de 2 g d' $AlCl_3$ dans 15 cm³ d'anisole. Après 1 h 30, on hydrolyse et entraîne l'anisole à la vapeur; le résidu est formé de cristaux déjà très propres, qu'on recristallise dans l'acide acétique. Cristaux jaune très pâle présentant un double point de fusion: 1^{re} F_{inst} vers 230-240° puis recristallisation immédiate et 2^e F_{inst} à 251-252°.

Analyse:

Calculé: C % 80,70 H % 4,97
Trouvé: 80,5 5,0

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE PREMIER.

- (1) Ch. DUFRAISSE et J. RIGAUDY, *C. R.*, 1945, 224, 625.
- (2) J. RIGAUDY, *Ann. Chim.*, 1950, (12), 5, 398 à 452.
- (3) J. MATHIEU, *Ann. Chim.*, 1945 (11), 20, 215 à 243.
- (4) J. W. COOK, *J. Chem. Soc.*, 1926, 129, 1282.

CHAPITRE II

SYNTHÈSE DE CÉTO-ACIDES ET ACIDES ALCOOLS MÉSODIHYDROANTHRACÉNIQUES

Les condensations selon FRIEDEL et CRAFTS de l'anhydride transannulaire (I) se trouvant limitées aux dérivés aromatiques très réactifs tels que l'anisole, la méthode la plus générale de passage direct aux céto-acides mésodihydroanthracéniques de structure *cis* (II), dont l'isomérisation par les alcalis a été étudiée dans le mémoire précédent, était jusqu'à présent la condensation des organozinciques sur cet anhydride (I) (1, 2). Étant donnés les rendements modestes de cette condensation, il paraissait souhaitable d'essayer les organomagnésiens. Ceux-ci pouvaient en outre conduire à de nouveaux dérivés mixtes du dihydroanthracène: les acides alcools tertiaires (IV) ou à leurs produits de déshydratation, lactones transannulaires (VI) ou acides mésoéthyléniques (VII) (*).

L'étude de la littérature montre, en effet, que les composés les plus souvent obtenus par action des organomagnésiens sur les anhydrides internes de diacides sont les acides alcools ou leurs produits de déshydratation. Ainsi l'anhydride phthalique conduit en général aux phthalides (3), l'anhydride camphorique donne avec CH_3MgI le diméthylcampholide (4). Toutefois, dans certaines conditions, la réaction peut s'arrêter après addition d'une seule molécule de magnésien; il se forme alors un céto-acide. On observe ainsi parfois la formation d'acides *o*-benzoyl-benzoiques à partir de l'anhydride phthalique (5, 6).

Dans le cas de l'anhydride (I), nous avons constaté une nette différence entre les magnésiens aliphatiques et aromatiques. L'iodeure de méthylmagnésium réagit sur l'anhydride (I) en solution dans l'anisole pour donner l'acide alcool (IV *a*) avec un très bon rendement. Le bromure de phénylmagnésium fournit, lui aussi, un acide alcool (IV *b*), mais toujours très souillé de résines et on n'en isole que 5 à 20 % de la théorie. En outre, la réaction est irrégulière et il se forme parfois du céto-acide (II *a*) à côté de l'acide alcool.

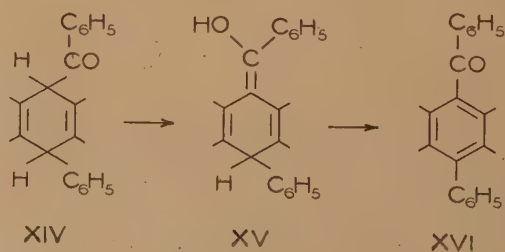
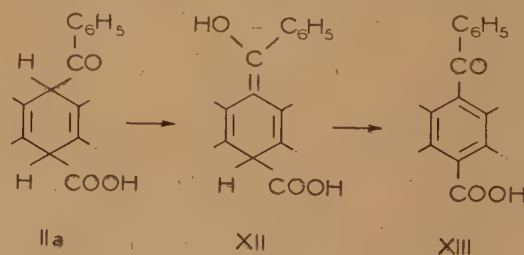
La différence entre les deux types de magnésiens devient plus frappante encore si l'on dilue de plusieurs parties d'éther l'anisole qui sert de solvant. On n'observe aucun changement dans la réaction avec l'iodeure de méthylmagnésium, tandis qu'avec le magnésien aromatique il se produit, au sein du milieu réactionnel, une précipitation et l'on obtient par traitement ultérieur le phénylcéto-acide (II *a*) avec un rendement de 75 %. Le précipité observé est vraisemblablement un sel magnésien mixte du céto-acide (II *a*) que son insolubilité préserve d'une attaque plus poussée par le magnésien; le fait qu'on obtienne un acide unique donne, en effet, à penser qu'il ne s'agit pas

d'un sel énolique, car l'acidification ultérieure aboutirait alors à un mélange des formes *cis* (II *a*) et *trans* (III *a*) du céto-acide d'après ce qui a été vu dans le mémoire précédent.

Ces résultats sont en accord avec la remarque faite par KOMPPA et ROHRMANN (7) d'après laquelle la condensation des magnésiens sur les anhydrides internes de diacides a d'autant plus tendance à s'arrêter au céto-acide que le reste hydrocarboné lié au magnésien est plus volumineux.

La réaction se déroule d'une manière analogue avec les magnésiens du *p*-bromotoluène et du *p*-bromanisole et conduit au *p*-tolyl-céto-acide (II *b*) et au *p*-anisylcéto-acide (II *c*) avec des rendements également bons. Il semble, par suite, que cette réaction constitue la méthode la plus avantageuse de préparation des acides aroyl-9 dihydro-9,10 anthracénecarboxyliques-10 *cis*. Les rendements obtenus (70 à 80 %) sont, en effet, nettement supérieurs à ceux que donnent les organozinciques (40 %); ces derniers sont en outre d'un emploi plus délicat.

L'acide alcool diphenylé (IV *b*) se formant avec de très faibles rendements dans l'action directe du bromure de phénylmagnésium sur l'anhydride (I), il était logique de chercher à l'obtenir à partir du céto-acide (II *a*). Pour cela, après vérification que $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ laissait le céto-acide inaltéré, nous avons eu recours au phényllithium qui

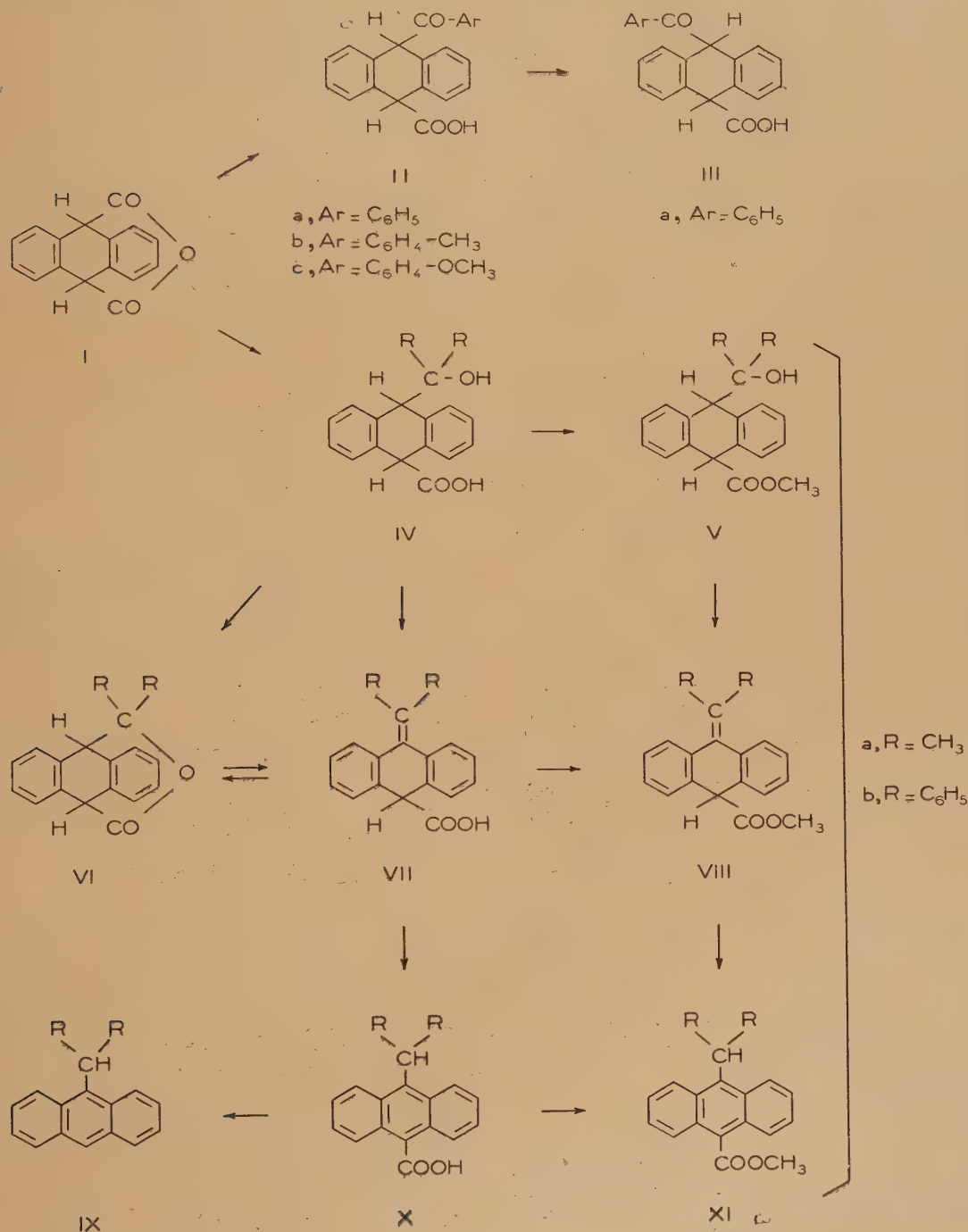


(*) L'essentiel des résultats a déjà été publié dans une Note aux Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, 1953, 236, 1173.

conduit bien à l'acide alcool (IV *b*) mais très souillé de produits résineux et en quantité inférieure à 30 % de la théorie. Ce rendement n'a pu être amélioré, malgré des modifications de conditions opératoires: variations dans la température de réaction, extension de la durée de réaction, changements de solvant ou de l'ordre d'introduction des réactifs, augmentation ou diminution de la proportion moléculaire de phényllithium. En aucun cas, on ne pouvait isoler plus de 30 % d'acide alcool (IV *b*).

La modicité de ce rendement s'explique par l'apparition d'une forme énolique (XII) qui, lors de l'hydrolyse, régénère, à l'état de résines, un mélange des formes *cis* (II *a*) et *trans* (III *a*) du céto-acide.

Une forme énolique du même genre a d'ailleurs été rencontrée par JULIAN et ses collaborateurs (8), lorsqu'ils traitaient la phényl-9 dihydro-9,10 anthraphénone (XIV) par C_6H_5MgBr . Ils recueillaient dans cette réaction la phényl-9 anthraphénone (XVI), produit de déshydrogénation de (XIV), dont ils expliquaient la formation par une autoxydation de la forme énolique (XV). D'une manière analogue, au cours de certaines de nos réactions, et, en particulier dans les essais de condensation directe du phényllithium sur l'anhydride (I), il s'est formé de l'acide benzoyl-9 anthracénecarboxylique-10 (XIII), très vraisemblablement par autoxydation de la forme énolique (XII).



Le céto-acide *trans* (III a) obtenu par isomérisation du *cis* (II a) a également été soumis à l'action du phényllithium et cette action nous a conduits, d'une manière tout à fait inattendue, à un acide alcool (IV b) identique à celui qui provient du céto-acide *cis*. C'est là un résultat surprenant dont l'interprétation la plus probable nous paraît être la suivante :

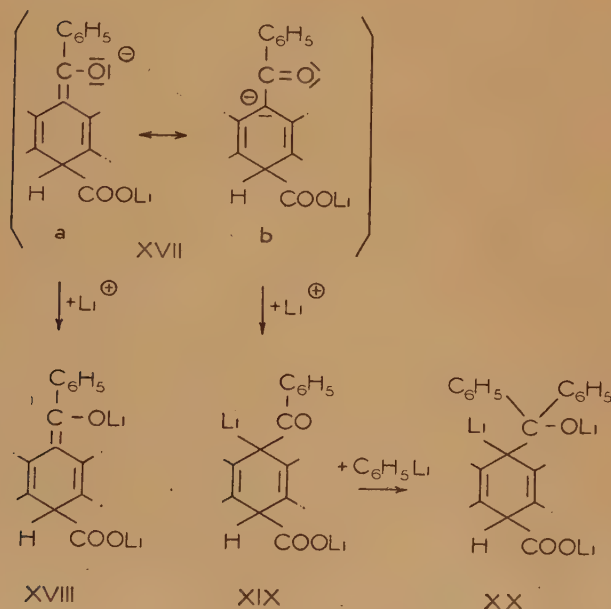
Les céto-acides étant énolisables, on peut admettre que la réaction se fait par l'intermédiaire d'un ion mésomère (XVII) qui peut réagir sur le lithien selon ses deux structures limites a et b. La partie qui réagit sous la forme (XVII a) donne la forme énolique (XVIII) et la réaction s'arrête là, ce qui justifie la limitation du rendement. La partie qui réagit sous la forme (XVII b) doit aboutir par addition d'un atome de lithium puis d'une molécule de C_6H_5Li à la forme acide alcool salifiée XX.

On remarque que la structure *cis* ou *trans* se trouve détruite dans la forme carbeniate (XVII b) et il n'est pas invraisemblable que l'addition de lithium sur le sommet méso se fasse préférentiellement d'un seul côté.

A l'appui de cette hypothèse, il faut noter que le phényllithium est susceptible de réagir sur le dihydroanthracène pour donner un dérivé lithiné en 9 (9); de plus, nous avons nous-mêmes observé que deux molécules de phényllithium étaient insuffisantes pour transformer le céto-acide (II a) en acide alcool (IV b).

Cette isomérisation a pour conséquence de rendre incertaine la structure stéréochimique de l'acide alcool diphenylé. Bien qu'on ne puisse la considérer comme une preuve absolue, la possibilité de le cycliser en lactone (voir paragraphe II, 4°) nous a toutefois amenés à lui assigner la structure *cis* (IV b).

L'inversion de structure qui accompagne l'action du phényllithium sur l'un des céto-acides a été en outre mise à profit pour améliorer la préparation de l'acide alcool (IV b). En traitant à nouveau au C_6H_5Li les résines formées au cours de la réaction, après les avoir séparées de l'acide alcool, il est possible d'obtenir une nouvelle portion d'acide alcool. La répétition de cette opération trois fois en tout permet de passer du céto-acide (II a) à l'acide alcool (IV b) avec un rendement global de 50 %.



Enfin, les acides alcools (IV) réagissent à froid sur le diazométhane en donnant les esters méthyliques (V).

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1° Synthèse des céto-acides.

A une solution de 2 g d'anhydride (I) (1 mol) dans 100 cm³ d'anisole, diluée de 300 cm³ d'éther, et refroidie à 0°, on ajoute en agitant mécaniquement 50 cm³ d'une solution étherée 0,8 M du magnésien choisi (10 mol). Dès les premières gouttes, il se produit un précipité blanc qui ne doit pas se redissoudre. L'introduction dure 3 à 5 mn; on agite ensuite pendant 5 mn, puis hydrolyse sur glace pilée, acidifiée par HCl. On concentre et entraîne très longuement à la vapeur, pour éliminer totalement l'anisole et le diphenyle ou son homologue. Le résidu est filtré lavé à l'éther, recristallisé dans le benzène. Les solutions mères et de lavage, réunies, sont extraites à plusieurs reprises au CO_2NaH qui fournit par acidification une nouvelle portion de céto-acide.

Nous avons préparé par cette méthode les trois céto-acides suivants, qui ont été identifiés par l'épreuve du point de fusion en mélange avec les acides préparés par RIGAUDY (1, p. 419) :

Acide benzoyl-9 dihydro-9,10 anthracénecarboxylique-10 cis: $C_{22}H_{16}O_3$ (II a).

A partir de C_6H_5MgBr ; cristaux incolores (Rdt = 75 %) $F_{inst} = 199^\circ$.

Acide p-toluoyl-9 dihydro-9,10 anthracénecarboxylique-10 cis: $C_{23}H_{18}O_3$ (II b).

A partir de $CH_3-C_6H_4-MgBr$. Cristaux incolores (Rdt = 65 %) $F_{inst} = 251-252^\circ$.

Acide p-anisoyl-9 dihydro-9,10 anthracénecarboxylique-10 cis: $C_{23}H_{18}O_4$ (II c).

A partir de $CH_3-C_6H_4-O-MgBr$. Cristaux incolores (Rdt = 80 %) $F_{inst} = 236^\circ$.

2° Synthèse des acides alcools.

Acide diméthylméthylol-9 dihydro-9,10 anthracénecarboxylique-10 cis: $C_{18}H_{14}O_3$ (IV a).

Au magnésien préparé à partir de 2,43 g de Mg, 6,25 cm³ de CH_3MgI et 75 cm³ d'éther, on ajoute en agitant mécaniquement, une solution de 2,5 g d'anhydride (I) dans 150 cm³ d'anisole. L'addition se fait en quelques minutes; on agite ensuite 20 mn puis hydrolyse et extrait la phase organique au CO_2NaH . On précipite par HCl l'acide alcool (IV a) brut de sa solution alcaline, filtre, sèche, recristallise dans le benzène. Cristaux incolores $F_{inst} = 194^\circ$ (Rdt = 60 à 70 %).

Lors de la cristallisation, une petite partie de l'acide alcool (IV a) se transforme en lactone (VI a). Celle-ci s'accumule dans les solutions mères et peut venir souiller le 2^e jet et surtout le 3^e jet d'acide.

Analyse :

Calculé : C % 76,57 H % 6,43

Trouvé : 76,5 6,3

Acidimétrie : P. M. Calculé : 282,32 Trouvé : 278

Ester méthylique: $C_{19}H_{20}O_3$ (V a).

A l'acide alcool en solution étherée, on ajoute une solution titrée de diazométhane dans l'éther, en mettant un excès de 10 % par rapport à la théorie. On extrait au CO_2Na_2 l'acide alcool qui n'aurait pas réagi et amène l'éther à sec. Si l'on ne dispose pas d'amorces, la cristallisation peut être difficile. Elle se produit en général spontanément au bout de plusieurs jours en abandonnant le produit à l'air libre après avoir chassé tout le solvant. Cristaux incolores, qu'on recristallise dans le mélange ligroïne (Eb = 60-80°)-cyclohexane 1/1; très solubles dans l'éther. $F_{inst} = 78^\circ$.

Analyse :

Calculé : C % 77,00 H % 6,80

Trouvé : 77,0 6,6

Acide diphenylméthylol-9 dihydro-9,10 anthracénecarboxylique-10 cis: $C_{28}H_{22}O_3$ (IV b).

A) A PARTIR D'ANHYDRIDE (I). — A une solution d'anhydride (I) (1 mol) dans l'anisole, on ajoute peu à peu une solution étherée de $C_6H_5-Mg-Br$, 0,8 M (10 mol). Un précipité se forme d'abord, qui ne tarde pas à se redissoudre. Après 30 mn de réaction, on traite de la manière habituelle: hydrolyse, extraction au CO_3Na_2 , précipitation par HCl, reprise à l'éther. Par concentration, on obtient une masse résineuse qui cristallise après un certain temps. Les cristaux sont lavés à l'éther, puis épuisés au benzène bouillant qui laisse non dissous l'acide alcool (IV b). Le céto-acide (II a) cristallise par concentration de la solution benzénique.

Rdt = 5 à 20 % en acide alcool; 0 à 35 % en céto-acide.

Les résultats obtenus ne sont pas reproductibles. Ils varient avec la quantité de produit mise en jeu, la concentration, la vitesse d'introduction des réactifs, etc... Le produit de la réaction est toujours très résineux, souvent très difficile à faire cristalliser.

B) A PARTIR DU CÉTO-ACIDE (II a). — Dans un récipient à col étroit contenant une solution étherée de phényllithium (10 mol), on introduit par petites portions le céto-acide (II a) (1 mol) pulvérisé. Chaque addition provoque un bouillonnement local suivi de la dissolution du produit. On abandonne le flacon bouché 1/2 h à température ambiante, hydrolyse ensuite sur glace pilée acidifiée d'HCl, extrait la phase organique au CO_3Na_2 . Il se produit alors un abondant précipité (sel de Na) qui se rassemble en général dans la phase aqueuse; on le sépare par filtration et on obtient l'acide alcool (IV b) par trituration en présence d'HCl.

La solution carbonatée, filtrée, fournit par acidification un précipité amorphe qu'on filtre et sèche; on le traite au C_6H_5Li comme ci-dessus, et obtient une nouvelle portion d'acide alcool (IV b). On peut renouveler encore une fois

cette opération. La quantité totale d'acide alcool recueillie représente 50 % environ de la théorie. Il se présente en cristaux incolores, $F_{inst} = 265-267^\circ$ (décomp.) (la décomposition commence à être très rapide dès 250°), à peu près insolubles dans le benzène, peu solubles dans l'éther et l'éthanol. Le produit obtenu est en général assez pur pour qu'il soit inutile de le recrystalliser.

On obtient un résultat identique à partir du céto-acide *trans* (III a), en suivant le même mode opératoire.

Analyse :

Calculé: C %	82,73	H %	5,45
Trouvé:	82,6		5,4

Ester méthylique: $C_{29}H_{24}O_3$ (V b).

Il se prépare selon une technique analogue à celle utilisée pour l'ester (V a), au moyen de CH_3N_3 .

Cristaux incolores qu'on recrystallise dans le cyclohexane. $F_{inst} = 184-185^\circ$.

Analyse :

Calculé: C %	82,83	H %	5,75
Trouvé:	82,6		5,8

ACTION DU PHÉNYL-LITHIUM SUR L'ANHYDRIDE (I). — *Acide benzoyl-9 anthracénecarboxylique-10: $C_{22}H_{14}O_3$ (XIII).*

A une solution de 0,17 g d'anhydride (I) dans 6 cm³ d'anisole, on ajoute 3 cm³ de solution étherée sensiblement moléculaire de C_6H_5Li , puis abandonne 3 h. en agitant de temps à autre.

Après traitement habituel, on recueille des cristaux jaunes qu'on recrystallise dans le benzène. (Rdt = 40 %) $F_{inst} = 214^\circ$. Identification, par l'épreuve du mélange, avec l'acide benzoyl-9 anthracénecarboxylique-10 préparé selon RIGAUDY (1, p. 449).

CHAPITRE III

DESHYDRATATION DES ACIDES ALCOOLS TERTIAIRES MÉSODIHYDROANTHRACÉNIQUES

Deux modes différents de déshydratation étaient prévisibles pour les acides alcools (IV). L'oxyhydryle de la fonction alcool tertiaire pouvait, en effet, s'éliminer soit avec l'hydrogène situé en α , conduisant ainsi aux acides méso-éthyléniques (VII), soit par estérification interne, avec production de lactones transannulaires (VI).

Nous avons vu précédemment qu'aucune déshydratation spontanée par les organométalliques n'intervient au cours de la formation des acides alcools. Les deux types de composés (VI) et (VII) ont toutefois été obtenus, la déshydratation s'orientant dans un sens ou dans l'autre lorsqu'on utilise des conditions opératoires appropriées :

1° La déshydratation par simple chauffage sous vide conduit aux lactones (VI).

2° La déshydratation par SO_4H_2 aboutit aux acides éthyléniques (VII).

De plus, la nature des restes R a une influence notable sur la facilité de la formation et les propriétés de ces composés.

Nous examinerons successivement les deux modes de déshydratation, puis les possibilités de passage direct de (VI) à (VII) et vice-versa (*).

1° Déshydratation par pyrolyse : lactones transannulaires.

Les lactones du type (VI) présentent un intérêt tout particulier du fait de leur mode de formation ; elles constituent, en effet, l'un des rares exemples de fermeture de chaînes fixées en méso du dihydroanthracène en un pont transannulaire. La plupart des autres dérivés endocycliques de l'anthracène ne sont en effet obtenus que par diène-synthèse ou par photooxydation, c'est-à-dire par addition simultanée aux deux sommets méso d'un groupe d'atomes indépendants du noyau anthracénique.

La considération des modèles stéréochimiques montre que, comme pour l'anhydride (I), la branche triatomique de cycle peut se refermer sans tensions notables ; l'introduction de groupements phényles ou méthyles n'augmente pas la difficulté de fermeture, et, par suite, la facilité de formation et la stabilité des lactones (VI) devraient être comparables à celles de l'anhydride (I). Dans tous les cas, on constate que le squelette dihydroanthracénique est fortement plié vers l'arrière et que le pont triatomique est trop long pour se disposer dans le plan bissecteur du

dièdre ainsi formé ; il doit prendre une configuration gauche.

Ces considérations sur la facilité de fermeture du cycle sont confirmées par l'expérience. La pyrolyse dans le vide des acides alcools (IV) donne les lactones (VI) avec de très bons rendements. La tendance à la cyclisation en lactone est nettement plus marquée lorsque les substituants sont des méthyles que lorsque ce sont des phényles. La lactone diméthylée (VI a), qu'on a obtenue avec un rendement pratiquement quantitatif par chauffage de l'acide alcool (IV a) dans le vide à 200-210°, se forme déjà en petite quantité par simple recristallisation de cet acide alcool dans le benzène. De même, l'entraînement à la vapeur d'eau d'une solution d'acide alcool dans l'anisole procédé de purification qui avait été utilisé dans nos premières expériences, transforme près de 50 % de cet acide alcool en lactone. Par contre, la lactone diphenylée (VI b) ne se forme que par pyrolyse de l'acide alcool (IV b) dans le vide à 270°.

L'hydrolyse alcaline des lactones s'accompagne d'un phénomène de scission, conduisant à l'acide dihydro-9,10 anthracénecarboxylique-9 et à la cétone R_2CO . La nature des substituants a ici aussi une influence très nette. La facilité de cette scission, dans le cas de la lactone diphenylée (VI b), est telle qu'on n'a pu réaliser le retour à l'acide alcool de départ (IV b) même dans des conditions très douces. Au contraire, lorsque les substituants sont des méthyles, le retour à l'acide alcool est possible par traitement à froid.

Les lactones ne peuvent pas être ouvertes en acides alcools par hydrolyse acide, car les acides dilués provoquent, comme nous le verrons plus loin, l'isomérisation en acides éthyléniques.

2° Déshydratation par SO_4H_2 : acides mésoéthyléniques.

Le second mode de déshydratation des acides alcools (IV), qui conduit aux acides éthyléniques (VII), s'effectue par SO_4H_2 en solution à 5 % dans l'acide acétique. La réaction est tout à fait régulière et les acides éthyléniques sont obtenus avec de bons rendements. Il se forme également au cours de cette réaction une faible proportion (5 % environ) de lactones.

Ces acides éthyléniques sont tous des acides très faibles. Ils ne se dissolvent pratiquement pas dans le CO_2NaH et péniblement dans le CO_2Na_2 .

Les esters alcools (V) se déshydratent également par SO_4H_2 en esters éthyléniques (VIII), qu'on a retrouvé en estérifiant par le méthanol les acides éthyléniques (VII).

(*) L'essentiel des résultats a déjà fait l'objet d'une Note aux Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, 1954, 238, 2431.

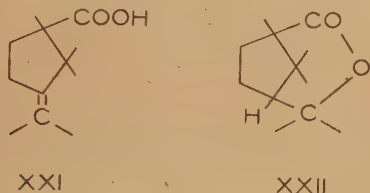
Pour effectuer cette déshydratation, il est bon d'utiliser de l'acide acétique contenant 10 % d'anhydride acétique; sans cette précaution, il se produit une saponification partielle de la fonction ester, et l'on recueille un mélange d'acide et d'ester éthylénique.

La nature des substituants fixés sur la double liaison influe de la manière la plus notable sur le cours de la saponification de ces esters par les alcalis. Celle-ci se produit normalement pour l'ester diméthylé (VIII a), mais lorsque les substituants sont des phényles (VIII b), elle s'accompagne d'une isomérisation en composés anthracéniques qui peut être totale si les conditions sont plus rudes. Nous reviendrons plus loin sur cette isomérisation.

3° Passage des acides mésoéthyléniques aux lactones et vice-versa.

Les possibilités de passage des acides éthyléniques aux lactones et vice-versa ont été examinées. Un tel passage est, en effet, classique en série aliphatique; les acides $\beta\gamma$ éthyléniques se cyclisent en lactones par action des acides (méthode de Fittig pour la séparation des acides $\alpha\beta$ et $\beta\gamma$ éthyléniques). De même, en série terpénique, Komppa (4) a montré que l'action de HCl anhydre sur l'acide isopropylidène camphonanique (XXI) donne le diméthylcampholide (XXII); le passage inverse se produisant sous l'action des alcalis.

Dans le cas présent, la nature des substituants joue un rôle déterminant sur la facilité de fermeture des acides éthyléniques. Seul, l'acide diméthylé (VII a), par disso-



lution dans l'acide sulfurique concentré à froid, conduit à une lactone (VI a) dans la proportion de 70 %. Il se produit parallèlement une isomérisation en composé anthracénique, qui sera étudiée au paragraphe suivant. Dans les mêmes conditions, l'acide diphenylé (VII b) reste inaltéré, ce qui s'explique sans doute par un supplément de stabilité résultant de la conjugaison des deux phényles avec la double liaison.

La sensibilité des lactones (VI) aux alcalis nous interdisait l'emploi de ces réactifs pour effectuer le passage aux acides éthyléniques. Ce passage a toutefois été possible sous l'action des acides dilués. La lactone diméthylée (VI a) se transforme en acide (VII a) par chauffage au reflux dans HCl 2N, la lactone diphenylée (VI b) en acide (VII b) par reflux dans SO_4H_2 étendu de son volume d'eau.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1° Déshydratation par pyrolyse: lactones transannulaires.

a) Préparation des lactones.

Le principe de la préparation est le même dans tous les cas. L'acide alcool pulvérisé est placé dans un tube à essais en pyrex; on fait le vide au moyen d'une trompe à eau, puis porte à la température convenable. La pyrolyse terminée, on reprend par un solvant [éther, ou chloroforme dans le cas de (VI b)] et lave au CO_2Na_2 . La lactone cristallise d'elle-même par concentration de la solution.

Lactone de l'acide diméthylméthylol-9 dihydro-9,10 anthracènes-carboxylique-10: $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (VI a).

Le tube contenant l'acide alcool (IV a) est placé dans un bain d'huile, que l'on porte à 200-210°; le produit ne tarde pas à fondre, puis à bouillonner tumultueusement. Après 4 à 5 mn, le bouillonnement cesse, la pyrolyse est terminée. On purifie par cristallisation dans l'éthanol, ou par sublimation sous vide à 150-200° (petites quantités). Rendement à peu près quantitatif. La lactone se présente sous forme de cristaux incolores $F_{\text{inst}} = 163^\circ$.

Analyse:

Calculé: C % 81,79 H % 6,10
Trouvé: 81,8 6,05

Lactone de l'acide diphenylméthylol-9 dihydro-9,10 anthracènes-carboxylique-10: $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (VI b).

Le tube contenant l'acide alcool (IV b) est plongé dans un bain métallique à 260° et l'on fait croître la température de 5 à 10° par minute; un fort bouillonnement ne tarde pas à se produire. Après deux à trois minutes, le bain métallique est à 275-280°, la réaction est terminée. Il importe de mener très vivement cette pyrolyse, sinon des produits secondaires colorés en jaune ou brun se forment et rendent très difficile la purification ultérieure. Celle-ci se fait par lavage à l'éthanol, puis cristallisation dans le benzène; on peut également sublimer sous vide à 250° (petites quantités). Rdt = 50 à 70 % selon la conduite de la pyrolyse. Cristaux incolores, peu solubles dans l'éther; très peu solubles dans le méthanol. $F_{\text{inst}} = 305^\circ$.

Analyse:

Calculé: C % 86,57 H % 5,19
Trouvé: 86,6 5,3

Cryoscopie dans le benzène: P. M. Calculé: 388,44 Trouvé: 403

b) Action des alcalis sur les lactones: hydrolyse, coupure.

Lactone de l'acide diméthylméthylol-9 dihydro-9,10 anthracènes-carboxylique-10. (VI a).

On obtient selon les conditions l'hydrolyse ou la coupure.

Hydrolyse. — 0,1 g de lactone (VI a) sont placés dans un tube contenant 2 cm³ de KOH méthylique M scellé aussitôt sous vide et porté à la glacière. Après 48 h, on verse dans HCl dilué, reprend à l'éther, extrait au CO_2Na_2 .

La solution étherée concentrée fournit 0,06 g (60 %) d'une résine qui cristallise par amorçage avec un cristal de lactone de départ. Identification à celle-ci par l'épreuve du mélange. La solution carbonatée est précipitée par HCl, on reprend à l'éther; par concentration, on obtient 0,04 g (40 %) d'acide alcool (IV a), identifié par l'épreuve du point de fusion en mélange.

Coupure. — 0,1 g de lactone (VI a) sont portés au reflux dans 3 cm³ de KOH méthylique M, pendant quelques minutes; on chasse ensuite le méthanol à pression ordinaire et maintient le mélange à sec à 100° durant 5 mn. Après refroidissement, on reprend par HCl 2N en présence d'éther, extrait la solution étherée au CO_2NaH ; celui-ci donne par acidification un acide. $F_{\text{inst}} = 207^\circ$ identifié par l'épreuve du point de fusion en mélange à l'acide dihydro-9,10 anthracènes-carboxylique-9.

Si l'on se contente de porter la solution méthylique au reflux sans l'amener à sec, on obtient un mélange de produits acides difficiles à séparer.

Lactone de l'acide diphenylméthylol-9 dihydro-9,10 anthracènes-carboxylique-10. (VI b).

Hydrolyse. — Elle n'a pu être obtenue. Dans les conditions où l'hydrolyse se produit pour la lactone diméthylée (VI a) il se fait ici une coupure partielle.

Coupure. — 0,1 g de lactone (VI b) sont portés au reflux dans 3 cm³ de potasse méthylique moléculaire durant 10 mn. Après refroidissement, on verse dans HCl 2N, reprend à l'éther extrait au CO₃Na₂.

La solution étherée fournit par concentration une résine à odeur de benzophénone. On isole ce composé sous forme de dinitro-2,4 phénylhydrazone, $F_{\text{inst}} = 238^{\circ}$.

La solution carbonatée donne par acidification l'acide dihydro-9,10 anthracénecarboxylique-10.

2° Déshydratation par SO₄H₂: acides mésoéthyléniques.

a) Déshydratation des acides alcools.

Acides mésoéthyléniques. — La technique est la même dans tous les cas. L'acide alcool est mis en solution dans l'acide, acétique à température ordinaire, on ajoute une faible quantité de SO₄H₂ concentré (5 % en poids de l'acide acétique utilisé) et abandonne 48 h. On verse alors dans l'eau, neutralise partiellement (pH 6 ou 7) par addition de CO₃NaH pulvérisé et reprend à l'éther. La solution étherée est extraite au CO₃Na₂ à plusieurs reprises. Les solutions carbonatées sont ensuite précipitées par HCl; on reprend à l'éther, l'acide éthylénique cristallise par concentration.

La solution étherée extraite au CO₃Na₂ fournit par concentration 5 % de lactone souillée de résines.

Esters méthyliques.

0,5 g d'acide éthylénique (VII) sont placés dans 50 cm de méthanol [100 cm³ dans le cas de (VII b)]; on ajoute 0,5 cm³ d'HCl concentré et porte 2 h au reflux. On chasse ensuite la majeure partie du méthanol et l'ester cristallise. S'il est trop soluble dans le méthanol, on reprend à l'éther, lave à l'eau puis à la soude diluée, amène à sec, cristallise dans le solvant convenable.

Acide isopropylidène-9 dihydro-9,10 anthracénecarboxylique-10: C₁₈H₁₆O₂ (VII a).

Acide faible; ne se dissout pas dans les solutions saturées de CO₃NaH. Cristaux incolores (Rdt = 90 %), solubles dans l'éther et le benzène, peu solubles dans le cyclohexane et l'éther de pétrole. Cristallisation dans le mélange cyclohexane-benzène (1/1). $F_{\text{inst}} = 209^{\circ}$.

Analyse:

Calculé: C % 81,79 H % 6,10
Trouvé: 81,8 6,2

Ester méthylique: C₁₉H₁₈O₂ (VIII a).

Cristaux incolores (Rdt = 90 %), très solubles dans l'éther et le benzène, assez solubles dans le méthanol et le cyclohexane; on les recristallise dans la ligroïne (Eb = 60-80°) où ils sont peu solubles. $F_{\text{inst}} = 92^{\circ}$.

Analyse:

Calculé: C % 81,98 H % 6,52
Trouvé: 82,1 6,5

Acide benzhydrylidène-9 dihydro-9,10 anthracénecarboxylique-10: C₂₅H₂₀O₂ (VII b).

Acide très faible. Il est préférable lors de sa préparation d'utiliser pour les extractions NaOH diluée au lieu de CO₃Na₂. Son sel de Na peu soluble précipite partiellement dans la phase aqueuse lors de l'extraction; il n'y a pas lieu de s'en préoccuper, on acidifie la suspension. Cristaux incolores (Rdt = 85 %) peu solubles dans l'éthanol et le benzène, légèrement solubles dans l'éther, plus solubles dans le dioxane. $F_{\text{inst}} = 323-324^{\circ}$, après recristallisation dans l'acide acétique ou dans le dioxane.

Analyse:

Calculé: C % 86,57 H % 5,3
Trouvé: 86,3 5,2

Ester méthylique: C₂₆H₂₂O₂ (VIII b).

Cristaux incolores (Rdt = 95 %), peu solubles dans le méthanol et l'acide acétique, solubles dans l'éther. Recristallisation dans l'acide acétique. Ce corps présente un double point de fusion: 1^{re} $F_{\text{inst}} = 212-213^{\circ}$ avec recristallisation sur bloc, 2^e $F_{\text{inst}} = 218-219^{\circ}$.

Analyse:

Calculé: C % 86,54 H % 5,51
Trouvé: 86,3 5,7

b) Déshydratation des esters alcools.

Les conditions sont identiques à celles de la déshydratation des acides alcools, avec la différence qu'il faut utiliser comme solvant l'acide acétique contenant 10 % d'anhydride acétique. Si l'on utilise l'acide acétique ordinaire, on recueille, outre l'ester, une certaine quantité d'acide éthylénique (VII) [jusqu'à 70 % dans le cas de l'ester diméthylé (VIII a)].

On obtient l'ester diphenylé (VIII b) avec un rendement de 90 %; une notable partie cristallise spontanément dans le milieu au cours de la déshydratation. L'ester diméthylé (VIII a) n'est isolé qu'avec un rendement de 65 %.

c) Hydrolyse alcaline des esters éthyléniques.

Ester diméthylé (VIII a). — 0,1 g d'ester (VIII a) sont chauffés au reflux dans 3 cm³ de potasse méthylique 1/2 moléculaire durant 1 h. Après refroidissement, on verse dans HCl dilué, reprend à l'éther, extrait au CO₃Na₂ à plusieurs reprises. On acidifie les solutions carbonatées réunies et reprend à l'éther. Par concentration, on obtient l'acide (VII a) avec un rendement de 90 %.

Ester diphenylé (VIII b). — Dans les conditions ci-dessus, il se produit une isomérisation. On recueille 70 à 80 % d'acide benzhydryl-9 anthracénecarboxylique-10 (X b) $F_{\text{inst}} = 281^{\circ}$, et 15 à 20 % de son ester méthylique (XI b) $F_{\text{inst}} = 195-196^{\circ}$.

En limitant la durée du reflux à 20 mn, on obtient l'acide éthylénique (VII b) avec un rendement de 50 %; la partie neutre contient de l'ester méthylique de l'acide benzhydryl-9 anthracénecarboxylique-10 (XI b), $F_{\text{inst}} = 195-196^{\circ}$ (35 à 40 %).

3° Passage des acides éthyléniques aux lactones et vice-versa.

a) Acides éthyléniques → lactones.

Acide isopropylidène-9 dihydro-9,10 anthracénecarboxylique-10 (VII a). — 0,06 g d'acide (VII a) sont dissous dans 2,5 cm³ de SO₄H₂ concentré pur à 0°; on maintient à 0° une demi-heure, puis verse sur glace pilée et reprend à l'éther, la solution étherée est extraite au CO₃Na₂ à plusieurs reprises: par concentration, la lactone (VI a) cristallise (Rdt = 70 %), $F_{\text{inst}} = 163^{\circ}$. Par acidification de la solution carbonatée, il précipite un acide jaune. $F = 214^{\circ}$; on l'identifie à l'acide isopropyl-9 anthracénecarboxylique-10 (X a).

Acide benzhydrylidène-9 dihydro-9,10 anthracénecarboxylique-10 (VII b). Cet acide reste inaltéré dans les conditions ci-dessus.

b) Lactones $\rightarrow$ acides éthyléniques.

Lactone de l'acide diméthylméthylol-9 dihydro-9,10 anthracénecarboxylique-10 (VIa). — 0,4 g de lactone (VIa) sont dissous dans 1 à 2 cm³ de tétrahydrofuran, puis on ajoute 10 cm³ d'eau à 2 cm³ de solution d'HCl concentré (10 N). On porte au reflux, pendant 2 h. Le solide en suspension se rassemble en gouttes huileuses, qui recristallisent ensuite. Après refroidissement, on reprend à l'éther, extrait à plusieurs reprises au CO₂Na₂. On acidifie la solution carbonatée, reprend le précipité à l'éther. On obtient par concentration 0,8 à 0,9 g d'acide (VIIa). F_{inst} = 207-

208° après recristallisation dans le mélange cyclohexane-benzène (1/1).

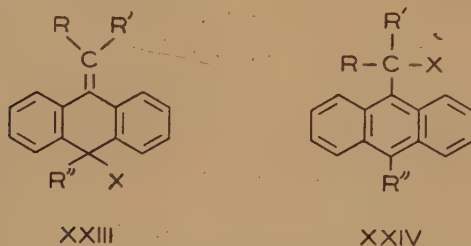
Lactone de l'acide diphenylméthylol-9 dihydro-9,10 anthracénecarboxylique-10 (VI b).

Dans les conditions expérimentales précédentes, elle reste inaltérée. Il faut porter la lactone au reflux d'une solution d'acide sulfurique concentré étendu de son volume d'eau. (t° = 150°) durant 1 h. Mêmes traitements ultérieurs que ci-dessus. On obtient 70 % environ d'acide (VII b).

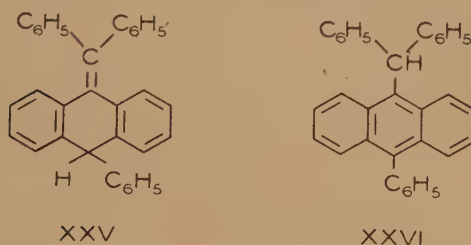
CHAPITRE IV

ISOMÉRISATION DES ACIDES ÉTHYLÉNIQUES MÉSODIHYDROANTHRACÉNIQUES EN DÉRIVÉS ANTHRACÉNIQUES

Un certain nombre d'auteurs, en particulier de BARRY-BARNETT (10) et JULIAN (11) ont constaté que les dérivés dihydroanthracéniques du type (XXIII), où X représente un groupement capable de s'éliminer à l'état d'anion ($-\text{OH}$; $-\text{OCH}_3$; $-\text{Cl}$; ...) étaient susceptibles de se transposer sous l'influence des acides en leurs isomères anthracéniques du type (XXIV). R. BRISSON (12) a expliqué ces transformations par une mésomérie du cation qui prend naissance en milieu acide.



L'isomérisation est également possible par migration d'un atome d'hydrogène; ainsi BERGMANN (13) a observé la transformation du benzhydrylidène-9 phényl-10 dihydro-9,10 anthracène (XXV) en benzhydryl-9 phényl-10 anthracène (XXVI). Cette transformation était totale par action du sodium et partielle par les acides.



Nous avons constaté des phénomènes de transposition du même genre, sous l'influence des acides ou des bases, chez les divers acides mésoéthyléniques que nous avons préparés et chez leurs esters.

La transposition sous l'influence des bases est particulièrement nette avec l'acide et l'ester éthyléniques portant deux restes phényles: l'acide benzhydrylidène-9 dihydro-9,10 anthracénecarboxylique-10 (VII b) est transformé avec un excellent rendement en son isomère anthracénique

(X b) par quelques minutes d'ébullition dans la potasse amylique. La structure anthracénique du produit isomérisé, l'acide benzhydryl-9 anthracénecarboxylique-10 (X b), est établie par sa fluorescence en solution et surtout par son spectre d'absorption dans l'ultra-violet (fig. 1). Son ester méthylique (XI b) préparé par action du diazométhane possède un spectre d'absorption identique. (A titre de comparaison, on a indiqué, sur la figure 1, le spectre de l'acide anthracénecarboxylique-9).

L'acide isomérisé (X b) et son ester (XI b) ont été obtenus tous les deux au cours de l'hydrolyse alcaline de l'ester éthylénique (VIII b) (voir paragraphe II, 2°) ce qui montre que l'isomérisation se produit aussi bien sur l'ester que sur l'acide.

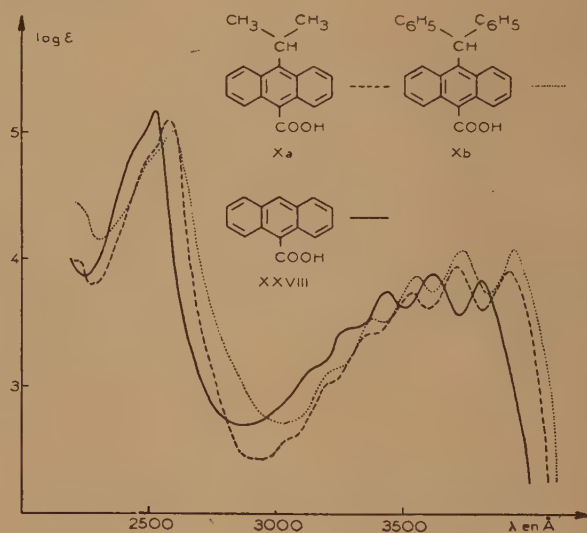


Fig. 1.

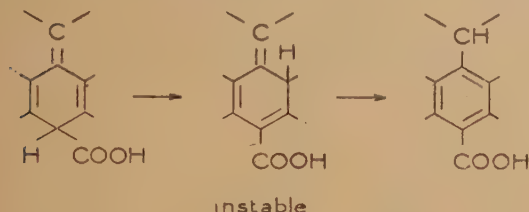
Xa (concentration : 1,83 mg/50 cm³). — Maxima : 2 580 Å (5,10), 3 520 (3,76), 3 760 (3,96), 3 905 (3,93).

Xb. (conc. 1,98 mg/50 cm³). — Maxima : 2 595 Å (5,01), 3 365-3 385 (3,52), 3 540 (3,86), 3 725 (4,08), 3 930 (4,07).

XXVIII (conc : 1,24 mg/50 cm³). — Maxima 2 535 Å (5,17), 3 435 (3,73), 3 620 (3,89), 3 805 (3,83).

Cette isomérisation par les bases s'interprète aisément, en remarquant que l'acide (VII b) possède une double

liaison en $\beta\gamma$ du carboxyle. Elle n'est donc que la manifestation en série mésodihydroanthracénique du phénomène bien connu de migration, sous l'influence des alcalis, de la double liaison de $\beta\gamma$ en $\alpha\beta$ chez les acides éthyléniques; elle porte ici sur un système de deux doubles liaisons conjuguées. (Voir figure ci-dessous).



La transposition se produit également sous l'influence des acides. Nous avons vu (paragraphe II, 3^o) que l'acide éthylénique diméthylé (VII a) traité par SO_4H_2 concentré se transforme en partie en lactone (VI a) et en partie en acide anthracénique (X a). On constate que l'isomérisation en acide anthracénique est totale lorsqu'on effectue le traitement par l'acide bromhydrique en solution acétique. Elle s'accompagne alors d'un phénomène secondaire: la décarboxylation de l'acide anthracénique qui est plus ou moins complète suivant la température à laquelle on opère. Les acides alcoyl-9 anthracénecarboxyliques-10 sont en effet connus pour se décarboxyler facilement en milieu acide (14). A partir de l'acide (VII a), on obtient ainsi par traitement à froid un mélange d'acide isopropyl-9 anthracénecarboxylique-10 (X a) et d'isopropyl-9 anthracène (IX a); à chaud, on ne peut isoler que l'hydrocarbure. L'acide (VII b) donne de même à chaud, le benzhydryl-9 anthracène (IX b). Les deux hydrocarbures avaient été précédemment décrits, l'isopropyl-9 anthracène (IX a) par de BARRY-BARNETT et MATTHEWS (15), le benzhydryl-9 anthracène (IX b) par BACHMANN et KLGTZEL (16); leur apparition ici confirme bien la structure anthracénique des acides (X). Les spectres (fig. 1 et 2) ne laissent d'ailleurs aucun doute à ce sujet.

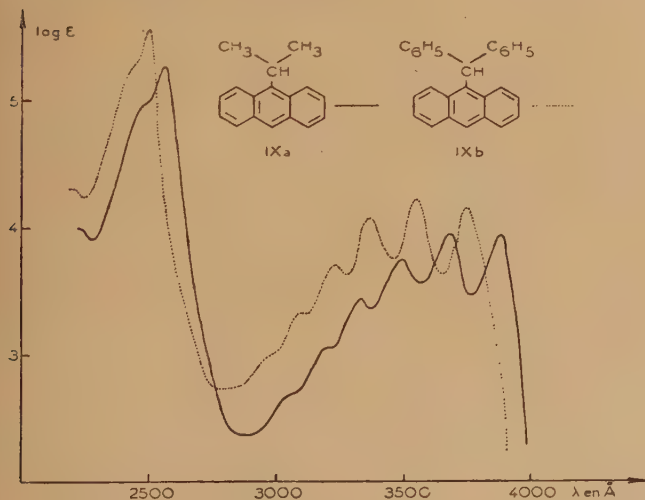


Fig. 2.

IX a (1,81 mg/50 cm³). — Maxima : 2 555 Å (5,27), 3 320 (3,45), 3 475 (3,77), 3 665 (3,97), 3 865 (3,95).
(Spectre déjà publié (19).

IX b (0,98 mg/50 cm³). — Maxima : 2 510 Å (5,56), 3 220 (3,72), 3 360 (4,08), 3 545 (4,23), 3 740 (4,17).

La figure 3 comporte, à côté des spectres des acides éthyléniques (VII), celui du dihydroanthracène (reproduit

d'après 17), ce qui permet d'apprécier l'effet bathochrome résultant de l'introduction en méso d'une double liaison diversement substituée.

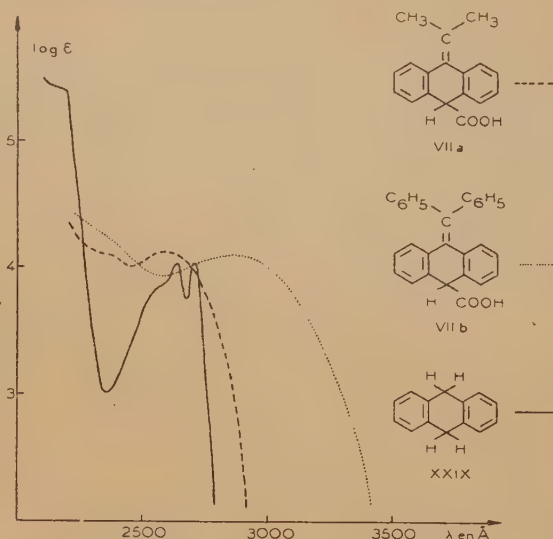


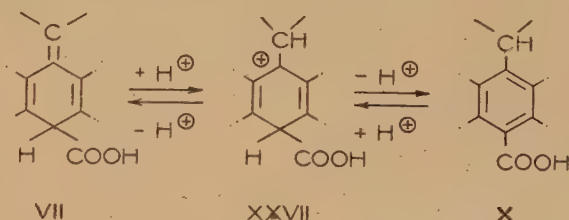
Fig. 3.

VII a (1,88 mg/100 cm³). — Maximum : 2 560 à 2 590 Å (4,13).

VII b (1,43 mg/50 cm³). — Maximum : 2 820-2 900 Å (4,1).

XXIX. Reproduit d'après (17).

Ces isomérisations sous l'influence des acides procèdent vraisemblablement du mécanisme classique de migration de la double liaison chez les hydrocarbures éthyléniques: addition d'un proton avec formation d'un ion carbénium (XXVII) puis élimination du proton conduisant à la structure anthracénique.



L'évolution de l'ion carbénium vers l'une ou l'autre des structures (VII) ou (X) étant déterminée par les stabilités relatives de celles-ci, le fait que nous avons toujours observé une transformation intégrale dans le sens (VII) → (X) tend à prouver que les structures anthracéniques (X) sont nettement les plus stables. Cette conclusion paraît en contradiction, au moins pour (VII b), avec celle tirée par BERGMANN (13) de son étude de l'action des acides sur le benhydrylidène-9 phényl-10 dihydro-9,10 anthracène (XXV) (voir aussi 18). BERGMANN observait un véritable équilibre réversible entre (XXV) et son tautomère anthracénique (XXVI), indice de stabilités voisines pour les deux composés. Le produit (VII b) ne différant de celui de BERGMANN que par le remplacement du phényle en 10 par un carboxyle, il faudrait en conclure que le carboxyle en méso a, sur la structure anthracénique, un effet stabilisant supérieur à celui du phényle. Il se peut aussi que, dans notre cas, la réaction secondaire de décarboxylation vienne déplacer l'équilibre en faveur du dérivé anthracénique.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1°) ISOMÉRISATION DE L'ACIDE ISOPROPYLIDÈNE-9
DIHYDRO-9,10 ANTHRACÈNECARBOXYLIQUE-10 (VII a).

a) *Par les alcalis.* — L'acide (VII a) ne s'isomérise pas même après 1 h d'ébullition dans la potasse amylique.

b) *Par les acides.* — A 10 cm³ de solution acétique 3,3 M de BrH anhydre, on ajoute 0,1 g d'acide (VII a); tout se dissout à froid en 3 h. On laisse reposer encore 1 h, puis verse dans l'eau, reprend à l'éther, extrait au CO₂Na₂. La solution étherée neutre contient l'isopropyl-9 anthracène (IX a). La solution carbonatée contient l'acide (X a).

Isopropyl-9 anthracène: C₁₇H₁₆ (IX a). — Antérieurement décrit par de BARRY-BARNETT et MATTHEWS (15).

La solution étherée neutre ci-dessus cristallise par concentration. (Rdt = 50 à 60 %). Cristaux incolores, présentant une fluorescence bleue à l'état solide; très solubles dans l'éther, peu solubles dans le méthanol. F_{inst} = 75-76°, après cristallisation dans le méthanol (F d'après (15) = 76°).

Analyse:

Calculé: C % 92,68 H % 7,32
Trouvé: 92,9 7,4

Acide isopropyl-9 anthracènegarboxylique-10: C₁₈H₁₆O₂ (X a).

La solution de CO₂Na₂ d'extraction est précipitée par HCl. On reprend à l'éther; par concentration l'acide (X a) cristallise (Rdt = 40 à 50 %). Cristaux jaune très pâle qu'on recristallise dans le benzène. F_{inst} = 217-219° (décomp.)

Analyse:

Calculé: C % 81,79 H % 6,10
Trouvé: 81,8 6,2

Si l'on effectue la réaction à 100° durant 1/2 h, on obtient exclusivement l'isopropyl-9 anthracène.

Ester méthylique: C₁₉H₁₈O₂ (XI a).

A une solution étherée de l'acide (X a), on ajoute une solution étherée titrée de CH₃N₂ (quantité théorique plus 10 % d'excès). Par concentration, l'ester (XI a) cristallise. Rendement sensiblement quantitatif. On recristallise dans le méthanol, et obtient des cristaux à peine colorés. F_{inst} = 134°.

Analyse:

Calculé: C % 81,98 H % 6,52
Trouvé: 82,1 6,6

2°) ISOMÉRISATION DE L'ACIDE BENZHYDRYLIDÈNE-9
DIHYDRO-9,10 ANTHRACÈNECARBOXYLIQUE-10 (VII b).

a) *Par les alcalis.* — 0,1 g d'acide (VII b) sont chauffés 5 mn au reflux dans 5 cm³ de potasse amylique M. Après lavage à HCl dilué, la solution amylique est amenée à sec. Le résidu est constitué par le sel de K de l'acide (X b).

Acide benzhydryl-9 anthracènegarboxylique-10: C₂₈H₂₀O₂ (X b).

On triture en présence d'HCl 2N, puis reprend à l'éther. La solution étherée est extraite au CO₂Na₂ (formation d'un précipité dans la phase aqueuse): on précipite par HCl, reprend à l'éther; par concentration, l'acide (X b) cristallise (Rdt = 90 %). Cristaux jaune très pâle, peu solubles dans l'éther. Après recristallisation dans l'acide acétique, F_{inst} = 281°. Cet acide peut être obtenu par la même technique et avec le même rendement à partir de l'ester (VIII b).

Analyse:

Calculé: C % 86,57 H % 5,19
Trouvé: 86,4 5,3

Ester méthylique: C₂₉H₂₂O₂ (XI b).

Se prépare au moyen du diazométhane, comme l'ester (XI a).

Rendement quantitatif. Cristaux sensiblement incolores qu'on recristallise dans le mélange méthanol-chloroforme (1/1) ou cyclohexane-benzène (1/1). F_{inst} = 195-196°.

Analyse:

Calculé: C % 86,54 H % 5,51
Trouvé: 86,2 5,5

b) *Par les acides.* — Dans les conditions utilisées pour isomériser l'acide diméthylé (VII a) (à froid), l'acide diphénylé (VII b) reste inaltéré. A chaud, on obtient le benzhydryl-9 anthracène.

Benzhydryl-9 anthracène: C₂₇H₂₀ (IX b). Antérieurement décrit par BACHMANN et KLÄTZEL (16).

0,05 g d'acide (VII b) sont portés au reflux dans 3 cm³ d'une solution acétique M de BrH durant 1/4 d'h; on laisse refroidir, verse dans l'eau, reprend à l'éther, lave la solution étherée au CO₂Na₂ à plusieurs reprises. Par concentration, l'hydrocarbure cristallise. Recristallisation dans le cyclohexane. Cristaux incolores. F_{inst} = 213°. (F d'après (16) = 204-205°).

Analyse:

Calculé: C % 94,15 H % 5,85
Trouvé: 94,1 5,7

Spectres d'absorption.

Tous les spectres ont été obtenus à l'aide d'un spectrographe enregistreur Cary, sur des solutions dans l'alcool éthylique.

BIBLIOGRAPHIE DES TROIS DERNIERS CHAPITRES.

- (1) J. RIGAUDY, *Ann. Chim.*, 1950, (12), 5, 398 à 452.
- (2) J. RIGAUDY et J. M. FARTHOUCAT, *C. R.*, 1952, 234, 1064 et *Bull. Soc. Chim.*, mémoire précédent.
- (3) H. BAUER, *Ber.*, 1904, 37, 735 et 1905, 38, 240.
- (4) G. KOMPPA, *Ber.*, 1908, 41, 1039.
- (5) S. SH. PICKLES et Ch. WEIZMANN, *Proc. Roy. Soc. London A*, 1904, 20, 201.
- (6) Ch. WEIZMANN, E. BERGMANN et F. BERGMANN, *J. Chem. Soc.*, 1935, 138, 1367.
- (7) G. KOMPPA et W. ROHRMANN, *Lieb. Ann.*, 1934, 509, 259.
- (8) P. L. JULIAN, W. COLE et T. F. WOOD, *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, 57, 2508.
- (9) B. M. MIKAILOV et A. N. BLOKHINA, *Izv. Akad. SSSR*, 1949, 164 à 177; (*C. A.* 1950, 44, 2962 g).
- (10) E. DE BARRY-BARNETT et J. W. COOK, *Ber.*, 1928, 61, 314.
- (11) P. L. JULIAN et W. COLE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, 57, 1607.
- (12) R. BRISSON, *Ann. Chim.*, 1952, 7, 311.
- (13) E. BERGMANN, *Ber.*, 1930, 63, 1037.
- (14) H. SCHENKEL et M. SCHENKEL-RUDIN, *Helv. Chim. Acta.*, 1948, 31, 514.
- (15) E. DE BARRY-BARNETT et M. A. MATTHEWS, *Ber.*, 1926, 59, 1436.
- (16) W. E. BACHMANN et M. C. KLÄTZEL, *J. org. Chem.*, 1938, 3, 55.
- (17) R. A. FRIEDEL et M. ORCHIN, *Ultra-violet Spectra of aromatic compounds*. John Wiley and Sons, Inc. New-York, 1951, p. 114.
- (18) B. et A. PULMANN, *Les théories électroniques de la Chimie Organique*, Masson, éditeur à Paris, 1952, p. 252.
- (19) J. W. COOK, E. DE BARRY-BARNETT et ELLISON, *J. Chem. Soc.*, 1928, 885.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

*Détermination de la structure des substances naturelles
par la méthode des différences de rotations moléculaires.*

VU ET APPROUVÉ :
Paris, le 30 mai 1954,
Le Doyen de la Faculté des Sciences.
J. PERÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
JEAN SARRAILH.

IMPRIMÉ PAR L'IMPRIMERIE DURAND, RUE FULBERT, CHARTRES (E.-ET-L.) FRANCE (1935)
Le Gérant : M. BLIN. — Autorisation S 7.
